N° D'ORDRE :
158

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

GUY BIEHLER
Ingénieur-Chimiste I. C. S.

1re **THÈSE.** — CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DES ACIDES TUNGSTIQUES.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 mars 1947 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS..... *Président.*
A. CHRÉTIEN..... } *Examinateurs.*
G. CHAMPETIER.... }

PARIS
MASSON ET Cie, EDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550017_0058

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **BIEHLER.**

Prénom : **Guy.**

Date de la soutenance : 20 mars 1947.

Numéro d'ordre : 158.

BIEHLER (Guy). — Contribution à la connaissance des acides tungstiques. *Paris,* Masson, 1947. In-8°, 40 p., 22 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1947. N° 158.

BIEHLER (Guy). — Contribution à la connaissance des acides tungstiques. *Paris,* Masson, 1947. In-8°, 40 p., 22 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1947. N° 158.

BIEHLER (Guy). — Contribution à la connaissance des acides tungstiques. *Paris,* Masson, 1947. In-8°, 40 p., 22 fig.

Thèse Ing.-Doct , 1947. N° 158.

BIEHLER (Guy). — Contribution à la connaissance des acides tungstiques. *Paris,* Masson, 1947. In-8°, 40 p., 22 fig.

Thèse Ing.-Doct., 1947. N° 158.

N° D'ORDRE :
158

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

GUY BIEHLER
Ingénieur-Chimiste I. C. S.

1re **THÈSE**. — CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DES ACIDES TUNGSTIQUES.

2e **THÈSE**. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 mars 1947 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS..... *Président.*
A. CHRÉTIEN..... } *Examinateurs.*
G. CHAMPETIER.... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

P. MONTEL.....	T	Théorie des fonctions.
L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.
G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY .	T	Petrographie.
A. DENJOY.....	T	Théorie des fonctions.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.
A. DEBIERNE,....	T	Electronique et Radioactivité.
M. JAVILLIER	T	Chimie biologique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB.....	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
E. ESCLANGON....	T	Astronomie.
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
CHRÉTIEN.....		Optique appliquée.
JOB.....	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	T	Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	T	Technique Aéronautique.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.)
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique.
H. GAULT...	T	Chimie appliquée.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
LANQUINE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
F. PERRIN.....		Théories physiques.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS.....	T	Mathématiques générales.
CHATTON.....	T	Biologie maritime.
AUBEL.....	T	Chimie biologique.
Jacques BOURCART.		Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	T	Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse la géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	T	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
LERAY.....		Mécanique théorique des fluides.
FAVART.....		Calcul des Probabilités et Physique Mathématique.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P. C. B.).
A. CHRÉTIEN.....		Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH		Evolution des êtres organisés.
CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique
KASTLER.....		Physique.
RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
BAUER.....	T	Chimie-Physique.

Secrétaire..... CH. MONIER

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MON MAÎTRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Hommage de profonde reconnaissance

A MA MÈRE

A MA FEMME

A MON FRÈRE

A MES BEAUX-PARENTS

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DES ACIDES TUNGSTIQUES

Par Guy BIEHLER

INTRODUCTION

Les hydrates de l'oxyde TuO_3 signalés dans la bibliographie sont nombreux. Deux composés apparaissent nettement : un acide tungstique « jaune » TuO_3, H_2O et un acide « blanc » TuO_3, $2H_2O$.

L'existence des autres composés décrits : $2TuO_3$, H_2O — $3TuO_3$ H_2O — $4TuO_3$, H_2O et même $8TuO_3$, H_2O et $5TuO_3$, $3H_2O$ n'est pas prouvée d'une façon certaine.

Nous avons fait une étude des acides tungstiques à l'aide de méthodes variées ayant fait leurs preuves. Notre préoccupation était de préciser les propriétés des différents composés et de déterminer le plus exactement possible leurs conditions de formation et leurs domaines d'existence.

Ce travail se divise en deux parties :

— la première étudie les hydrates proprement dits de l'oxyde TuO_3 ;

— la deuxième partie étudie les hydrates ainsi définis, en tant qu'acides tungstiques, établit leur formule et examine leurs propriétés chimiques.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie minérale du P. C. B. Faculté des Sciences de Paris, sous la direction du professeur André Chrétien.

Je remercie vivement mon Maître pour l'affectueuse sollicitude et les conseils éclairés qu'il m'a prodigués pendant mon séjour dans son laboratoire.

Je suis très reconnaissant à M. le professeur Darmois d'avoir accepté la présidence de cette thèse et à M. Champetier d'avoir bien voulu faire partie du jury.

Je tiens également à remercier le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qui m'a été apportée par une bourse d'ingénieur-docteur.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DES HYDRATES DE L'ANHYDRIDE TUNGSTIQUE

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES UTILISÉES

La déshydratation des hydrates de l'anhydride tungstique est étudiée à température croissante et à température constante.

L'étude à température croissante — variation linéaire en fonction du temps — utilise le dispositif devenu classique de Guichard (1) et ses élèves (Vallet (20)).

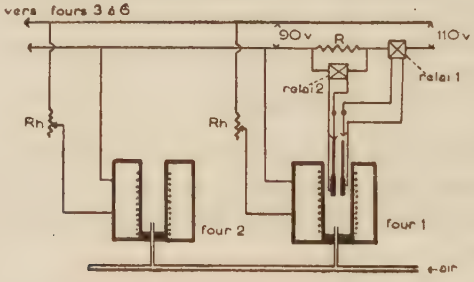


Fig. 1.

L'étude à température constante est à pesées discontinues (Cornec et ses élèves, Schreiber (21), Selva (22)). La lenteur des phénomènes implique des causes d'erreur du fait des variations de température, inévitables sans dispositif stabilisateur.

Nous avons réalisé simplement un tel dispositif, compensant les variations de tension aux bornes de chaque four, dues aux fluctuations du secteur (fig. 1).

Pour cela, une résistance additionnelle R (7 ohms), en série dans la ligne, est mise en court-circuit par un relais commandé par dilatomètre quand la tension baisse (relais 2).

Quand la tension augmente, le courant d'alimentation est coupé par le système habituel (relais 1).

L'ensemble comprend 1 four régulateur (four 1) et 5 fours laboratoire, tous identiques, avec enroulement chauffant sur un tube de fer (à défaut de laiton), ce qui améliore l'uniformité de la température.

A 300° les variations de température ne dépassent pas $\pm$ 3° au lieu de $\pm$ 25° environ, sans ce dispositif.

Chacun des six fours est traversé, en dérivation, par de l'air saturé de vapeur d'eau à 20°.

La déshydratation à température constante précise les indications données par la déshydratation à température croissante. Un même palier de poids, retrouvé à des températures différentes, prouve l'existence d'un composé défini.

Méthodes analytiques. — La méthode classique de détermination du tungstène utilise le chlorhydrate de benzidine (méthode de von Knorre). Le tungstate de benzidine précipité est calciné comme oxyde TuO_3.

Cette méthode est très précise quand il s'agit de doser l'oxyde TuO_3. Mais il peut être très important de connaître la teneur en métal alcalin d'un « acide tungstique », ou plus encore d'un tungstate, pour déterminer avec le plus de précision possible la formule du produit.

Nous avons mis au point une méthode rapide et précise qui permet de doser l'eau, le métal alcalin et l'oxyde TuO_3.

Cette méthode utilise la volatilisation du tungstène, sous forme d'oxychlorures, sous l'action d'agents chlorurants déterminés.

HCl gazeux sec ne convient pas pour volatiliser TuO_3, en raison de la température élevée nécessaire, 750° au moins, au lieu de 400° pour MoO_3. Une légère volatilisation du ClNa est alors à craindre. On le vérifie en faisant passer un courant de ClH gazeux sec sur du ClNa pur : en 1 heure la perte du poids est de 0,42 o/o à 750° et de 0,64 o/o à 800°.

Nous avons donc essayé d'opérer à plus basse température en prenant un agent chlorurant plus actif. Le chlorure de soufre S_2Cl_2 (Eb. = 138°), vaporisé par ébullition ne convient pas ; ses vapeurs se condensent dans l'appareil et, de plus, des dissociations forment du soufre et autres produits dérivés. L'opération devient, de ce fait, compliquée et non quantitative.

Le mélange de chlore et de chlorure de soufre convient par contre parfaitement ; il est produit par barbotage d'un courant de chlore dans du S^2Cl^2 chauffé à 80°-100°.

Le mélange gazeux chlorurant est dirigé dans un tube de silice, contenant une nacelle avec le produit à analyser.

A la sortie du tube, les gaz sont absorbés dans un flacon laveur à soude.

La réaction démarre vers 300° et est complète à 500°. En maintenant la température pendant une heure à 500°, le TuO_3 est entraîné quantitativement. Il reste dans la nacelle du ClNa pur.

La volatilisation du ClNa est pratiquement nulle dans ces conditions.

La méthode a été mise à l'épreuve avec le tungstate de sodium TuO_4Na_2 pur R.P.

Résultats de 3 essais :

ClNa o/o	
Trouvé	Théorique
—	—
39,40	39,42
39,39	»
39,41	»

Marche d'une analyse (Appareil fig. 2). — Le produit à analyser (1 g.) est pesé dans une nacelle de porcelaine.

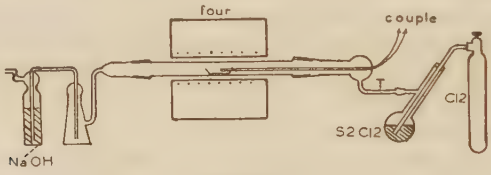


Fig. 2.

On déshydrate ensuite le produit soit par calcination prudente vers 500°-600° dans le cas d'acides tungstiques, soit, dans le cas de tungstates, en plaçant la nacelle dans l'appareil et en faisant passer un courant d'azote sec entre 200° et 300°. On pèse après refroidissement. Cette première perte de poids indique la teneur en eau.

La nacelle est ensuite placée dans l'appareil puis le four est mis en marche avec admission du courant gazeux. Le ballon de S_2Cl_2 est chauffé doucement, sans atteindre l'ébullition.

Vers 300° on voit, dans la partie froide du tube, se condenser les oxychlorures de tungstène formés. On monte à 500° et on laisse passer le courant gazeux pendant une heure. Le corps résiduel dans la nacelle doit être parfaitement blanc, sinon continuer à chlorurer. Quand le ClNa est bien blanc, on arrête le chauffage et le courant gazeux ; par la tubulure T du bouchon rodé, on fait arriver un courant d'azote pour purger l'appareil.

Il est bon de calciner avant la pesée la nacelle à 600°-700° pour éliminer les dernières traces de gaz occlus dans le ClNa et pour déshydrater le corps complètement.

On laisse refroidir dans un dessiccateur et on pèse.

CHAPITRE II

DÉSHYDRATATION DES HYDRATES DE TuO_3

A. — A TEMPÉRATURE CROISSANTE

1. GÉNÉRALITÉS. — Nous allons passer en revue les phénomènes de déshydratation de différents hydrates de l'oxyde TuO_3, obtenus en faisant varier les conditions de préparation (température et concentration entre autres).

En général, les hydrates de TuO_3 que l'on peut considérer comme des acides tungstiques (par analogie avec les hydrates de SO_3—CrO_3—MoO_3) sont obtenus par action d'un acide fort sur une solution de tungstate alcalin, ici le sel neutre TuO_4Na_2, $2H_2O$.

Ces produits sont très différents selon la température, la concentration des réactifs et, dans une certaine mesure, la durée de contact de ces derniers.

La température est certainement le facteur le plus important. Ces produits obtenus à froid se distinguent absolument de ceux obtenus à chaud, tant par leurs propriétés physiques que par leurs propriétés chimiques.

A l'ébullition, une solution de tungstate (2 mol. g. TuO_4Na_2. $2H_2O$/l.) ajoutée à un acide minéral fort (ClH—NO_3H—SO_4H_2), précipite d'abord un produit jaune-blanc, qui se transforme presque immédiatement en un produit dense, d'une belle couleur jaune orangé.

La transformation du produit initial clair en produit jaune foncé est d'autant plus rapide que l'acide minéral utilisé est plus fort.

L'hydrate jaune ainsi obtenu a été caractérisé par plusieurs auteurs, en particulier Buchholz (2), comme un monohydrate $TuO_3.1H_2O$.

Sa structure cristalline a pu être mise en évidence par analyse aux rayons X (H. C. Burger (3)).

A froid, les phénomènes sont plus complexes. Les produits obtenus n'ont pas tous été caractérisés nettement, malgré de nombreuses études.

Par action d'un acide minéral fort sur une solution de TuO_4Na_2, $2H_2O$, on obtient un produit blanc jaunâtre d'aspect gélatineux. La composition de cet hydrate indiquée par A. Riche (4), V. Forcher (5), C. D. Braun (6), serait TuO_3, $2H_2O$.

Cependant, d'autres auteurs, comme Hüttig et Kurre (23), prétendent que « l'acide tungstique blanc » n'est qu'un composé d'adsorption, sans formule définie.

En dehors de ces produits obtenus à chaud et à froid on a signalé d'autres hydrates provenant d'une modification des deux précédents, sous l'influence de la température et de la concentration. Le travail le plus remarquable et le plus récent paru sur ces composés est celui de Buchholz (2). Il signale l'existence de quatre hydrates :

TuO_3, $1H_2O$	jaune foncé
TuO_3, $2H_2O$	jaune clair
$2TuO_3$, H_2O	blanc

et un hydrate amorphe instable.

Cependant, cet auteur ne précise pas nettement les domaines de stabilité de ces différents composés, ni les transformations réciproques possibles.

II. Monohydrate TuO_3, H_2O. — Nous le préparons comme suit : une solution à 1 mol./g. par litre (330 g. au litre) de TuO_4Na_2, $2H_2O$ pur R. P. est portée à l'ébullition et versée lentement dans un mélange bouillant de trois parties d'acide chlorhydrique, dilué deux fois, avec une partie d'acide nitrique de même dilution. Il faut environ autant de mélange acide que de solution de tungstate.

On obtient un précipité dense jaune orangé, qu'on laisse bouillir 30 minutes environ. On décante soigneusement, puis on essore le précipité et le lave sur filtre avec de l'eau distillée pour éliminer la majeure partie de l'eau-mère.

On remet ensuite le précipité en suspension dans l'eau, et on centrifuge cette suspension, à très grande vitesse (appareil Sharpless). Cette opération est répétée jusqu'à ce que l'eau de lavage ait un *p*H d'environ 2,5.

Le précipité est séché ensuite à l'étuve à 90°.

Le produit ainsi préparé a une teneur en eau de 7,8 o/o, ce qui correspond à peu près à la formule TuO_3. H_2O (théoriquement 7,2 o/o H_2O). Nous avons trouvé des traces de sodium, se chiffrant à 0,2 Na_2O o/o.

A ce corps correspond la courbe de déshydratation de la figure 3 (2,190 g. de matière, 10° à l'heure).

Il y a d'abord un départ rapide d'eau d'humidité, fixée lors des manipulations. Ensuite un long palier révèle un composé stable jusqu'à 150°. A partir de cette température, le corps se déshydrate rapidement.

La perte d'eau après le palier (7 o/o) correspond à une molécule d'H_2O pour une molécule d'oxyde TuO_3 anhydre.

Le résidu jaune citron résiste à la calcination. Il s'identifie avec l'oxyde TuO_3.

Le produit initial est donc le monohydrate $TuO_3.H_2O$.

Cet hydrate est remarquablement stable jusqu'à 150°, température à partir de laquelle il perd son eau, sans hydrate intermédiaire.

Le résultat reste le même avec une vitesse de chauffe double.

La droite représentée en trait interrompu sur les diagrammes indique la variation de la température en fonction du temps, variation bien linéaire.

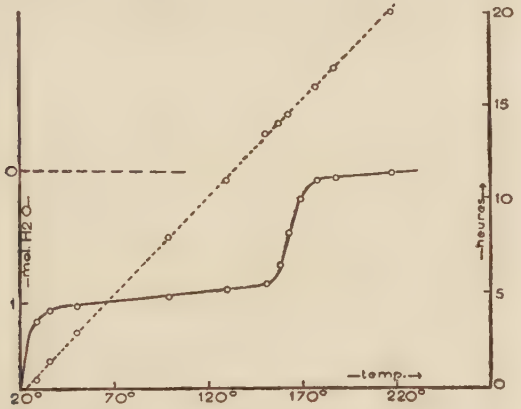


Fig. 3.

III. Dihydrate $TuO_3.2H_2O$. — Si l'on opère dans les mêmes conditions de concentration que dans la préparation précédente du monohydrate, mais à 20°, on observe d'abord la précipitation d'un hydrate blanc jaunâtre gélatineux. Ce produit amorphe jaunit rapidement en présence de son eau-mère acide, et après 24 heures il est devenu jaune clair et se dépose bien.

Ce précipité est lavé dans les mêmes conditions que le monohydrate.

Apparemment, l'hydrate ainsi obtenu a un aspect physique analogue à celui du monohydrate, tout en étant d'une teinte nettement plus claire.

Le produit, séché dans le vide sur P_2O_5, a une teneur en eau nettement supérieure à celle du produit précipité à 100° (Cf. p. 6) : 12 o/o au lieu de 7,8 o/o ; des traces négligeables de sodium s'y montrent de même.

La déshydratation donne la courbe de la figure 4 (1,400 g., 10° à l'heure).

Cette courbe diffère de la précédente (fig. 3) par l'allure de la perte d'eau initiale. Cette perte est ici plus lente et s'accentue à partir de 50° environ. Le produit apparaît comme un mélange d'un gel et d'un composé défini.

Comme l'hydrate étudié est un produit d'évolution d'un gel on peut admettre que cette évolution n'est pas complète.

Il est difficile de déterminer la formule de cet hydrate car l'eau du gel gêne la détermination de l'eau combinée.

Ce premier départ d'eau est suivi d'un long ralentissement assimilable à un palier de poids, qui dure jusqu'à 150°. Le composé marqué par ce palier se décompose alors, avec départ d'une molécule H_2O

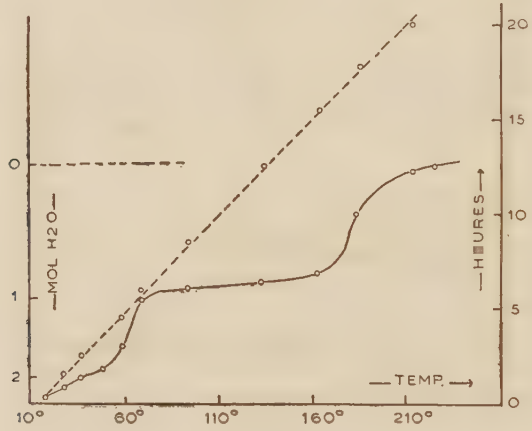


Fig. 4.

pour une molécule de TuO_3. Le composé défini, correspondant au palier, est donc le monohydrate. Il provient de la déshydratation à partir de 60° d'un hydrate plus riche.

D'après différents auteurs, l' « acide tungstique blanc », précipité à froid, aurait comme composition $TuO_3.2H_2O$. Il est amorphe.

Mais certains — Huttig et Kurre (23) entre autres — considèrent ce produit comme une combinaison d'adsorption non définie.

L'existence d'un dihydrate cristallisé est signalée par Morley (7) et Burger (3) ; ce dernier a fait un spectre X.

La première partie de la courbe (fig. 4) correspondrait alors à un mélange des deux hydrates.

L'hydrate cristallisé à $2H_2O$ nous apparaît comme un produit d'évolution de l'hydrate amorphe.

Nous l'avons vérifié. L'hydrate amorphe pur obtenu à froid (cf. p. 7) est laissé en contact d'un grand excès d'eau distillée à 20° pendant une semaine. Au bout de ce temps, le corps de fond a pris une

structure cristalline, très fines paillettes soyeuses jaune très clair. Ce produit paraît identique à celui signalé par Morley (7).

La courbe de déshydratation de ce composé cristallisé (fig. 5), après dessiccation sur P_2O_5 à température ordinaire, montre nettement l'existence d'un premier hydrate stable jusqu'à 55°. A cette température, le corps perd une molécule d'eau et le monohydrate obtenu reste stable jusqu'à 150°.

Il est à remarquer le changement de teinte à 60°, le corps initialement jaune citron devient orange.

L'hydrate cristallisé à $2H_2O$ est réellement un produit d'évolution de l'hydrate amorphe, blanc jaunâtre.

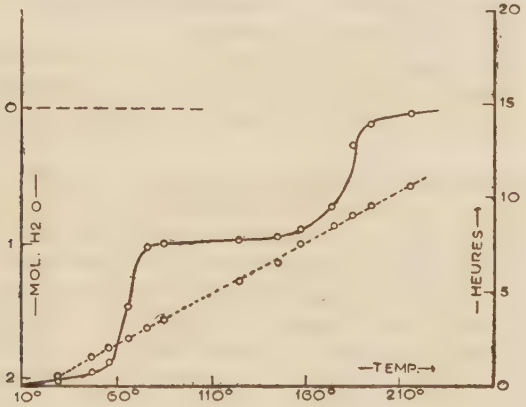


Fig. 5.

Nous venons de voir en effet que l'hydrate à $2H_2O$ est obtenu à partir de cet hydrate amorphe ; il se transforme en monohydrate par élévation de température.

Ces faits expliquent que de nombreux auteurs ont donné comme composition de cet « acide blanc » amorphe et instable : TuO_3, $2H_2O$, alors que c'est celle de son produit d'évolution à froid.

En ce qui concerne le monohydrate jaune obtenu directement à chaud, l'évolution de l'hydrate amorphe primitivement formé est très rapide, en raison de la température et de l'acidité du milieu ; le dihydrate probablement formé intermédiairement est décomposé en monohydrate, car il n'est stable que jusqu'à 60°.

L'acidité, comme la température, joue un rôle important dans l'évolution de l'hydrate amorphe. Plus l'acide minéral est fort, plus l'évolution est rapide. Elle l'est beaucoup plus avec NO_3H et ClH qu'avec SO_4H_2.

IV. Hydrate amorphe et hémihydrate. — Dans les deux précédents paragraphes, nous avons fait intervenir à plusieurs reprises l'hydrate amorphe (appelé communément « acide tungstique blanc »).

Rappelons que la composition de cet hydrate est discutée.

Sa préparation, dans un état de pureté suffisant, présente des difficultés, par son caractère colloïdal d'une part, et par son instabilité d'autre part.

On l'obtient le mieux en précipitant, à 20°, une solution de tungstate neutre pur TuO_4Na_2, $2H_2O$ à 1 mol./g. par litre par une solution d'acide sulfurique diluée : 1 partie d'acide pour 2 parties d'eau. Il faut verser l'acide lentement et en agitant, dans la solution de tungstate, et en notable excès. La précipitation n'est complète qu'après 30 minutes environ. A ce moment on obtient un gel jaune blanchâtre, qu'il faut essorer à la trompe.

Le gel essoré est agité avec de l'eau pure, puis séparé par centrifugation à très grande vitesse. Les opérations sont renouvelées jusqu'à disparition de l'ion SO_4^{--} dans l'eau de lavage, ce qui est assez long.

Le gel ainsi purifié est séché sur P_2O_5 dans le vide. Il donne des morceaux vitreux, absorbe l'humidité avec vigueur et se délite.

L'analyse de ce produit donne une teneur en eau variable, 18 à 30 o/o. La teneur en sodium est variable aussi, et dépend du lavage. Trois échantillons contiennent respectivement 2,1, 1,8, 0,9 Na_2O o/o.

Ce sodium est fixé par adsorption et il est extrêmement difficile de l'enlever. Il n'est pas gênant pour nos essais.

Le gel ainsi obtenu est broyé au mortier d'agathe, puis chauffé — élévation de température de 20° à l'heure.

La figure 6 montre au début un départ progressif d'eau qui se ralentit de plus en plus et s'arrête vers 120°. A ce moment on a un produit blanc légèrement gris, mais n'ayant plus la coloration jaunâtre du début.

Le palier de poids s'étend jusqu'à 250° environ. A cette température, un nouveau départ d'eau se produit, moins important que dans le cas des hydrates à 1 et à $2H_2O$ (fig. 3 et 5).

A partir de 300°, on observe un palier définitif, le corps qui est jaune clair n'abandonne plus d'eau par calcination ultérieure.

Ainsi le produit nommé hydrate amorphe ne présente pas de composition définie et sa teneur en eau est essentiellement variable, comme de nombreux hydrates d'oxydes métalliques.

Il se transforme lentement par élévation de température en un corps défini, marqué par le palier P (fig. 6), l'hémihydrate $TuO_3.0,5H_2O$.

Un hydrate de cette formule, blanc, a été signalé (Buchholz (2), action à 100° d'HCl dilué sur une solution ultrafiltrée d'acide tungstique).

Nous avons obtenu l'hémihydrate en abandonnant dans de l'eau, au bain-marie pendant trois heures, de l'hydrate amorphe exempt d'acide (cf. p. 7). En présence d'acide minéral fort, HCl notamment, on obtient

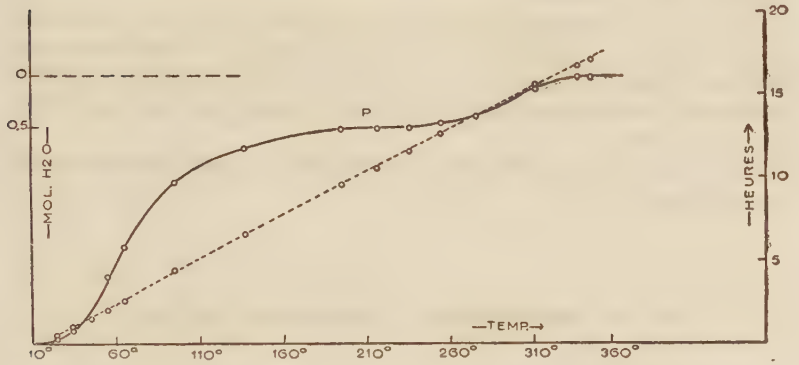


Fig. 6.

dans ces conditions un mélange plus ou moins jaune d'hémihydrate et de monohydrate; ce fait explique la différenciation de couleur présentée par « l'acide tungstique », dont il est si souvent question dans les mémoires.

L'hémihydrate pur est blanc. Il décante très mal. On l'isole facilement par évaporation, au bain-marie, de l'eau qui le baigne, suivie de dessiccation à 100°. On obtient ainsi une poudre blanche très fine.

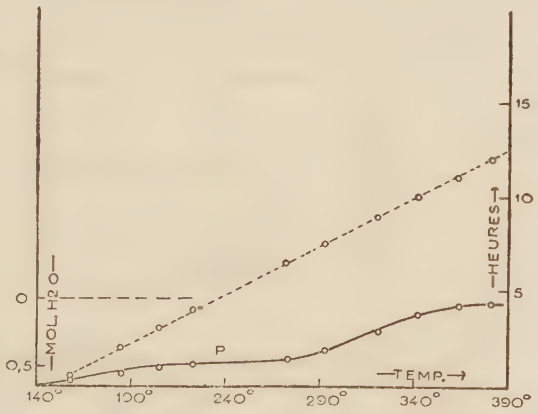


Fig 7.

Ce produit est soluble lentement dans la soude normale, plus difficilement et partiellement dans l'ammoniaque. Il est très stable et ne se modifie pas après contact de 24 heures, dans HCl concentré à 100°.

L'analyse donne une teneur en eau de 4 o/o, nombre légèrement

supérieur à la valeur théorique (3,6 o/o) pour $TuO_3.o,5H_2O$, ce qui peut être impliqué à de l'eau d'adsorption.

La quantité de sodium présent apparaît comme négligeable (inférieure à 1 o/o), ce qui élimine l'hypothèse que ce corps blanc serait un tungstate très acide.

La courbe de déshydratation de ce composé blanc (20° à l'heure), montre (fig. 7) un palier P un peu irrégulier, dû à une légère quantité d'eau fortement adsorbée, fait qui s'explique par la très grande finesse du produit; vers 250° seulement, on remarque un départ d'eau, mais assez lent.

Cette expérience confirme la formule TuO_3, $o,5H_2O$ du corps et sa stabilité particulière.

B. — Déshydratation a température constante

Les différents composés décelés par les courbes de perte de poids en température linéairement croissante, ont été maintenus à température fixe pendant 3 à 5 jours (2 g. environ par essai).

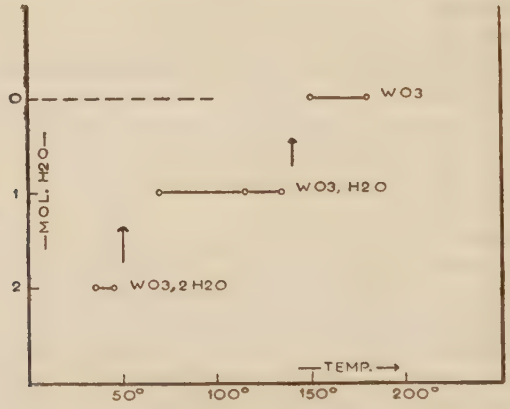


Fig. 8.

Dans cette épreuve, chaque composé défini doit garder un poids constant à deux températures au moins, suffisamment distantes.

Les résultats correspondent aux figures 8 et 9.

Le passage de l'hydrate jaune à $2H_2O$ à l'oxyde se fait par l'intermédiaire du monohydrate (fig. 8).

Le produit gélatineux se déshydrate par l'intermédiaire d'un hémihydrate (fig. 9).

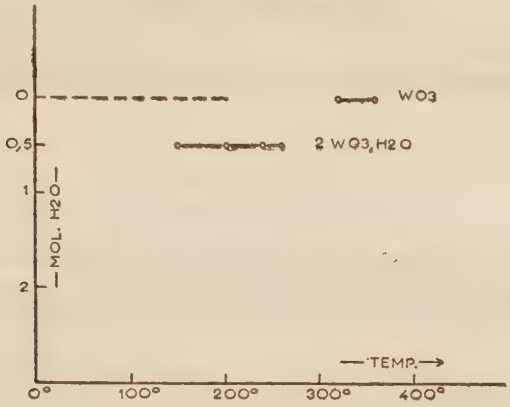


Fig. 9.

En résumé, l'étude de la déshydratation des hydrates de l'oxyde TuO_3 met en évidence (température linéairement croissante) et confirme (température constante) l'existence de trois hydrates et d'un produit gélatineux mal défini.

DEUXIÈME PARTIE

CONSTITUTION DES ACIDES TUNGSTIQUES

Introduction

Au cours de la première partie de ce travail, nous avons recherché les hydrates définis de l'oxyde TuO_3.

Il reste à préciser la constitution de ces hydrates et leur fonction chimique.

De nombreuses études ont déjà été faites dans ce domaine, en particulier pour les tungstates.

Voici un résumé rapide de la question :

On distingue deux espèces de tungstates : respectivement à molécule simple et à molécule polymérisée.

Le type des tungstates simples est le sel de sodium TuO_4Na_2.

Les tungstates complexes et polymérisés comprennent :

— les paratungstates dont la formule et même le degré de condensation sont encore discutés, certains auteurs admettent une formule du type $7TuO_3.3R_2O$ (Lotz (8), Scheibler, (9)) et d'autres $12TuO_3.5R_2O$ (Souchay (10)).

— les métatungstates de formule $4TuO_3R_2O$. Souchay (10) distingue deux sortes de sels de ce type : des pseudo-métatungstates dont le degré de condensation est 6 et des métatungstates de degré de condensation 12. Ces deux séries de sels se différencient nettement par leurs propriétés physiques et chimiques (solubilité, stabilité).

De nombreux autres tungstates ont été signalés, mais leur existence paraît douteuse. Souchay montre le peu de vraisemblance de l'existence de ces sels.

Étant donné que lors de la précipitation des acides tungstiques on obtient, selon les conditions, des produits différents au point de vue de leur aspect et de leurs propriétés physiques, il nous a paru intéressant d'établir s'il existait un lien entre les différents types de tungstates et les différents types d'acides tungstiques.

Dans l'étude qui va suivre, nous avons utilisé plusieurs méthodes, car le problème étant très complexe, il était indiqué de pouvoir comparer et recouper les résultats.

Un premier chapitre se rapporte à la variation de *p*H lors de la formation des acides tungstiques.

Le deuxième chapitre étudie la neutralisation et la dissolution des acides tungstiques dans les bases alcalines, soude et, dans certains cas, ammoniaque.

Le troisième concerne la neutralisation des acides pertungstiques.

Le dernier reprend l'étude de certains phénomènes étudiés au Chapitre II, mais à l'aide de la variation du point de congélation des solutions.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE DE LA PRÉCIPITATION DES ACIDES TUNGSTIQUES

La méthode employée est classique. On utilise un *p*H-mètre Jouan à électrode de verre, légèrement modifié pour permettre des mesures continues. A cet effet, le vase de mesure primitivement prévu pour l'appareil, de capacité trop petite, est remplacé par un petit bécher de 100 cm³, isolé par un support en rhodoïd. Une agitation mécanique est prévue, et les réactifs sont ajoutés au moyen de burettes préalablement contrôlées.

Les mesures correspondent, sauf indications contraires, à 18° et à des volumes de solutions variant de 50 à 100 cm³.

L'étude potentiométrique de l'acidification progressive des solutions de tungstate neutre de sodium TuO_4Na_2 a déjà été effectuée par plusieurs auteurs.

Britton (11) obtient une courbe avec un seul point d'inflexion, correspondant à un sel du type $4TuO_3.Na_2O$. Il remarque que le *p*H de la solution, après l'addition d'acide, n'atteint sa valeur stable que lentement.

D'autres auteurs en opérant plus lentement (Küntzel, Riess, Erdmann (12)), ou à chaud (Rosenheim et Wolff (13)), atteignent plus complètement l'équilibre.

Le point d'inflexion correspondant au sel $4TuO_3Na_2O$ est d'autant plus marqué, c'est-à-dire la variation du *p*H est d'autant plus brusque que l'équilibre est plus complètement atteint.

Dans les cas précédents, les solutions étaient relativement diluées, de l'ordre de 0,1 N. En opérant sur des solutions plus concentrées (1 mol.-g./litre) Vallance et Pritchett (14) ont obtenu un deuxième point d'inflexion, mettant en évidence le paratungstate.

Souchay (10), opérant en présence d'ions étrangers (Cl^-, SO_4^{--}) a mis de même en évidence deux points d'inflexion, un pour le paratungstate et un autre pour le sel $4TuO_3.Na_2O$.

Remarque. — Dans la suite, le sel de composition $4TuO_3NaO_2$ est nommé tétratungstate et non pas métatungstate suivant son nom habituel, sans distinguer, pour le moment le métatungstate vrai et le pseudo-métatungstate, qui ont tous deux le même rapport acide/base.

Voici notre étude :

A. — Acide chlorhydrique

I. Solution de faible concentration. — La courbe de la figure 10 représente l'action d'acide chlorhydrique N/10, versé avec agitation dans 20 cm³ de solution de tungstate TuO_4Na_2 N/10 (1/20 de mol.-g. par litre). Chaque mesure n'est faite qu'après stabilisation du *p*H.

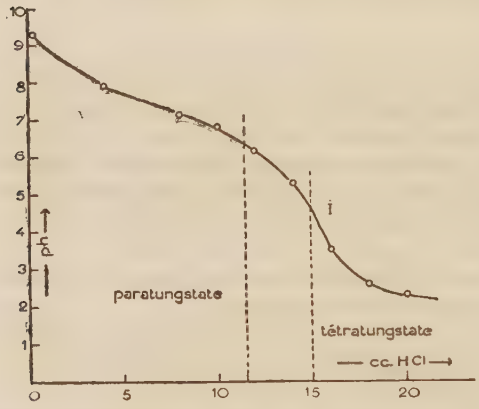


Fig. 10.

La courbe a un point d'inflexion très aplati I qui se place à peu près après addition des 3/4 de la quantité stœchiométrique d'acide chlorhydrique correspondant à l'équation :

$$TuO_4Na_2 + 2HCl \rightarrow TuO_4H_2 + 2ClNa.$$

Ce point correspond au sel $4TuO_3.Na_2O$. Aucun précipité n'apparaît. Après le point d'inflexion, la solution se colore légèrement en jaune, puis se trouble après 48 heures de repos.

II. En opérant en milieu plus concentré, l'allure de la courbe se modifie. La courbe de la figure 11 correspond à 20 cm³ de solution de TuO_4Na_2 10 fois plus concentré que dans l'exemple précédent ; la solution est donc N. L'acide chlorhydrique ajouté est aussi N.

Après la faible variation initiale du *p*H, due à la transformation tamponnée du tungstate normal en tungstate complexe, on observe une première variation assez brusque I, puis un ralentissement qui précède un second saut P.

Le premier saut du *p*H a lieu pour une composition $2,4TuO_3.Na_2O$,

ce qui correspond au paratungstate. Le second correspond au tétratungstate $4TuO_3Na_2O$.

La solution à partir de *p*H 2 se trouble lentement et au bout de 12 heures se prend en une masse jaune très clair.

III. La courbe de la figure 12 est obtenue en versant de l'acide chlorhydrique 2N dans une solution 2N (1 mol.g./litre) de TuO_4Na_2.

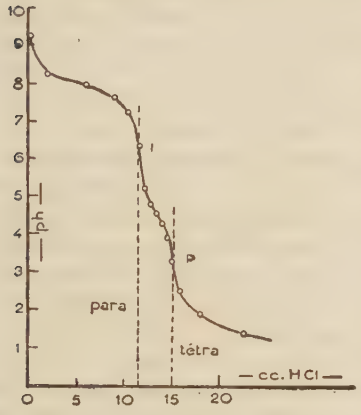


Fig. 11.

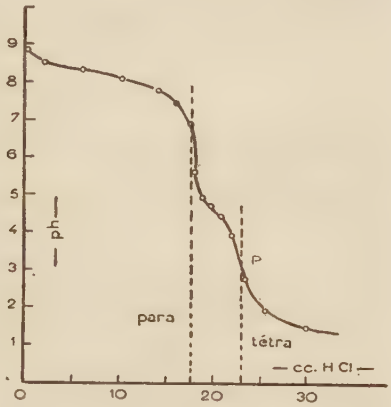


Fig. 12.

Ici, les deux points d'inflexion, correspondants respectivement au paratungstate ($2,4TuO_3Na_2O$) et au tétratungstate ($4TuO_3Na_2O$) sont bien marqués.

On observe en outre, à partir de *p*H 8, la formation d'un précipité très blanc qui se redissout, d'abord rapidement puis de plus en plus lentement. A *p*H 6, ce précipité met environ 3 minutes pour se redissoudre complètement. A partir de *p*H 4,8, quand ce précipité est complètement redissous, la prochaine addition d'HCl ne produit plus aucun précipité, la solution demeure limpide

Ce précipité se forme donc dans le domaine de *p*H correspondant au paratungstate. Dans le domaine correspondant au tétratungstate, il ne se forme plus.

Enfin, à partir de *p*H 2, la solution se trouble à nouveau mais lentement et au bout de 15 minutes, elle se prend en masse ; le précipité formé n'est plus blanc, mais jaune très clair et se présente comme un gel.

Rappelons que Souchay (10) a observé que l'addition de ClNa à la solution de TuO_4Na_2 favorise l'apparition du point d'inflexion correspondant au paratungstate.

Nous avons fait un essai en présence de ClNa. La concentration était la même que dans le cas de la figure 11 (20 cm³ d'une solution de TuO_4Na_2 N et 5 cm³ d'une solution saturée de ClNa) (fig. 13).

La séparation entre les deux points d'inflexion est accentuée et, d'autre part, on observe ici, comme dans le cas de la courbe figure 12, la formation d'un précipité blanc entre *p*H 8 et *p*H 4,5.

Il résulte des travaux de différents auteurs, en particulier Jander (15 et Souchay (10), que les réactions de formation successive des différents tungstates sont des réactions équilibrées, plus ou moins rapides.

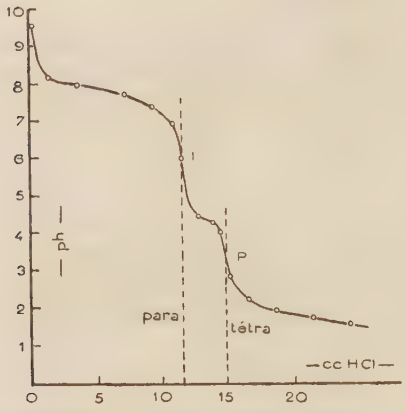


Fig. 13.

Les résultats de nos expériences montrent que ces équilibres dépendent de deux facteurs : concentration et *p*H.

En effet, nous venons de voir que, dans le cas de solutions diluées, on n'observe qu'un point d'inflexion, très étalé. Ce point correspond à peu près au tétratungstate.

Par contre, pour les solutions plus concentrées, le point d'inflexion précédent est mieux marqué et on observe nettement la formation de paratungstate.

La concentration favorise donc la formation de paratungstate. Il est d'ailleurs bien connu que ce sel en solution est instable et que la composition des solutions varie avec le temps, la concentration et la température. Dans le cas des tungstates, le *p*H ne suffit pas pour déterminer la composition d'une solution. Il faut en même temps indiquer la concentration. Byé (16) a fait une observation analogue pour les molybdates.

Von Knorre (17) et Smith (18) admettent que le paratungstate se transforme en tungstate neutre et en tétratungstate plus stables. Une hydrolyse se produit vraisemblablement, ce qui explique que le paratungstate n'est pas mis en évidence aux fortes dilutions.

Voici comment s'explique l'influence du ClNa.

La réaction de transformation du paratungstate en tétratungstate peut s'écrire :

$$\text{paratungstate} + \text{ClH} \rightleftarrows \text{tétratungstate} + \text{ClNa}.$$

L'équilibre est déplacé vers la gauche par addition de ClNa et la formation du paratungstate est favorisée.

Ainsi, avant la précipitation d'acide tungstique, il y a formation successive de paratungstate et de tétratungstate. L'acide tungstique ne précipite qu'à partir de *p*H 2 environ, c'est-à-dire après la formation de tétratungstate. On obtient alors le précipité gélatineux décrit ci-dessus.

Cet acide correspond à l'hydrate amorphe et mal défini, étudié dans la première partie.

Or la formation de cet acide tungstique, même en solution relativement concentrée n'a lieu qu'après avoir ajouté plus de la quantité théorique d'acide correspondant à la réaction :

$$TuO_4Na_2 + 2ClH \rightarrow TuO_4H_2 + 2ClNa.$$

D'autre part, le précipité n'apparaît que lentement et jamais immédiatement.

Ces faits laissent supposer que la réaction de formation de l'acide tungstique est une réaction équilibrée.

Cette hypothèse est vérifiée par l'essai suivant :

Une petite quantité d'acide amorphe pur (p. 6) est mise en suspension dans une solution très concentrée de ClNa et le tout est laissé 24 heures au bain-marie, en agitant. Au bout de ce temps, la suspension s'est transformée en une solution limpide, qui le reste après refroidissement, et même après concentration, ce qui élimine l'hypothèse d'une mise en solution de l'acide.

Ces faits indiquent que la réaction :

$$\text{acide tungstique} + ClNa \rightarrow \text{tungstate} + ClH$$

est possible, donc que la réaction de formation de l'acide est une réaction réversible.

Le tungstate formé dans la réaction ci-dessus est le tétratungstate, étant donné le domaine acide dans lequel cette réaction a lieu.

B. — Acide sulfurique

Le déplacement de l'acide tungstique par l'acide sulfurique donne lieu aux mêmes phénomènes (solution de tungstate TuO_4Na_2 2N et SO_4H_2 2N). La formation de paratungstate est suivie de celle du tétratungstate. Mais ici, le point d'inflexion correspondant au paratungstate est mieux marqué que dans le cas de l'acide chlorhydrique à concentration équivalente.

On observe aussi un premier précipité blanc qui se redissout. Mais le précipité gélatineux jaune clair ne se forme qu'à un *p*H plus bas et beaucoup plus lentement que dans le cas de ClH.

Ce fait est dû à l'acidité moindre de l'acide sulfurique ; l'équilibre :

tétratungstate + acide minéral $\rightleftarrows$ acide amorphe + sel de l'acide minéral

est déplacé vers la gauche.

Nous avons vérifié ce fait par une expérience analogue à celle du ClNa pour ClH. La dissolution de l'acide tungstique dans la solution de SO_4Na_2 se fait plus rapidement et en quantité plus importante que dans la solution de ClNa.

C. — Acide acétique

La courbe (fig. 14) représente l'action d'acide acétique 2N sur une solution de TuO_4Na_2 2N.

Elle montre un seul point d'inflexion ; il correspond au paratungstate $2,4TuO_3Na_2O$; l'addition ultérieure d'acide acétique n'a plus qu'une faible action sur le *p*H. Cet acide est trop faible pour transformer le paratungstate en tétratungstate et pour déplacer l'acide tungstique de ses sels.

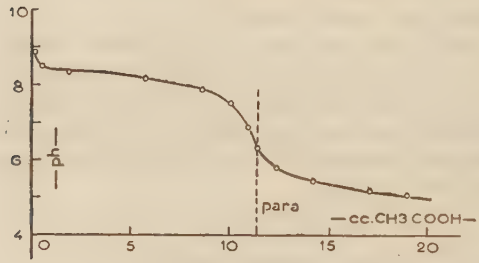


Fig. 14.

En résumé, les acides minéraux forts précipitent un acide tungstique, colloïdal à partir du sel de composition $4TuO_3Na_2O$.

La réaction est équilibrée et d'autant plus complète que l'acide minéral employé est plus fort.

On a longtemps confondu le sel $4TuO_3Na_2O$ avec le métatungstate de même formule globale.

Souchay (10) a montré récemment que le sel obtenu à froid est six fois condensé, ce qui le différencie du métatungstate, ce dernier plus complexe, est douze fois condensé.

L'acide métatungstique, correspondant aux métatungstates, est cristallisé et assez bien étudié.

D'après nos expériences précédentes, il semble que l'acide jaune clair obtenu par action d'acide chlorhydrique ou sulfurique sur le pseudo-métatungstate $4TuO_3Na_2O$, soit l'acide correspondant à ce sel.

La structure de ce polytungstate n'est pas encore clairement

établie, mais d'après les travaux les plus récents, il semble que la formule la plus vraisemblable contienne l'ion hexatungstique $(H_3Tu_6O_{21})^{III-}$ (Jander (15)), (Souchay (10)).

Souchay (10) admet que le paratungstate contient aussi un ion hexatungstique $(HTu_6O_{21})^{II}$, mais il semble que la structure du paratungstate soit différente de celle du tétratungstate.

Il reste à savoir s'il correspond à chaque espèce de tungstate un acide différent.

Dans l'essai III (p. 17) nous avons signalé la formation dans le domaine d'existence du paratungstate, d'un précipité blanc qui disparaît par addition ultérieure d'acide. Nous avons isolé ce précipité.

Dès son apparition, la solution est filtrée ; mais à 18°, le précipité initialement blanc évolue rapidement pendant le lavage et devient jaunâtre, si bien qu'après un lavage soigné à température ordinaire, il apparaît comme identique au précipité final jaunâtre et gélatineux.

Nous avons préparé une certaine quantité de ce précipité blanc formé à $pH = 5,5$, c'est-à-dire pour la composition de paratungstate. Lavé plusieurs fois et passé à l'ultracentrifugeuse, il avait le même aspect que l'acide amorphe. A l'analyse, on trouve une quantité très variable d'eau (de 20 à 30 o/o) et des traces de sodium (1 à 2 o/o en Na_2O).

Donc dans le domaine du paratungstate, il se forme un produit blanc, qui n'est pas un tungstate acide, comme le montre sa teneur très faible en métal alcalin et qui se transforme très rapidement en acide amorphe jaunâtre.

La température a une influence considérable sur la conservation de ce produit blanc. Si la précipitation est faite à 0°, le précipité reste blanc. Le lavage avec de l'eau à 0° le laisse inchangé mais il n'a pas été possible de le sécher. Il se transforme en acide jaunâtre par dessiccation dans le vide, même à 15°.

L'essai suivant montre que cet acide blanc se forme bien à partir du paratungstate.

Un excès d'HCl dilué (1/2) est ajouté en une fois à une solution de paratungstate de sodium et à une solution de tétratungstate de sodium (ce dernier précipité par addition d'alcool à une solution de tungstate TuO_4Na_2 convenablement acidifié).

Les deux précipités ainsi obtenus sont très différents, blanc pour le paratungstate et jaunâtre pour le tétratungstate.

Nous avons donc isolé deux acides tungstiques : un acide jaunâtre colloïdal qui précipite à partir du tétratungstate six fois condensé, un acide blanc très instable qui précipite à partir du paratungstate.

Ces faits expliquent les phénomènes observés lors de la précipitation à froid des acides tungstiques.

1° En solution relativement concentrée, moléculaire au moins (330 g./litre) de TuO_4Na_2, $2H_2O$, l'addition brutale d'acide chlorhydrique ou sulfurique en excès, précipite abondamment un acide blanc qui jaunit immédiatement.

Dans ce cas, le paratungstate se forme tout d'abord, puis précipite l'acide tungstique blanc qui se transforme rapidement en acide jaunâtre.

Cet acide, par action de ClNa ou SO_4Na_2, donne le tétratungstate. Finalement un équilibre s'établit entre ce sel et l'acide tungstique amorphe.

Un fort excès d'acide minéral, d'autant plus grand que l'acide est plus faible, est nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la formation d'acide tungstique.

L'acide amorphe est lui-même instable, surtout en milieu fortement acide, et se transforme en hydrate défini TuO_32H_2O. Cette évolution se fait rapidement en milieu chlorhydrique ou nitrique, moins vite en milieu sulfurique (cf. p. 17).

On a donc intérêt à prendre l'acide sulfurique pour préparer l'acide amorphe.

2° La précipitation de l'acide jaunâtre amorphe est différente, si l'acide minéral est ajouté *lentement* à la solution de TuO_4Na_2.

L'acide blanc formé primitivement se dissout et à un moment donné, ne précipite plus par addition ultérieure d'acide minéral. La solution limpide contient alors du tétratungstate. On obtient peu à peu l'acide amorphe jaunâtre, en ajoutant de l'acide minéral à cette solution. Dans ce cas, l'acide amorphe se forme directement à partir de son sel.

La formation primaire de l'acide blanc très instable est à l'origine de la dénomination « acide tungstique blanc » que de nombreux auteurs donnent à l'acide tungstique préparé à froid.

Ainsi aux deux tungstates complexes, para et tétratungstate, semblent correspondre deux formes d'acide. Ces deux formes sont instables, ce qui confirme leur caractère complexe ; les formules ne sont pas accessibles directement.

Remarque. — Nous avons signalé des hydrates définis de TuO_2 (voir Ire partie). Ces hydrates ne sont pas apparus lors de notre étude potentiométrique sur le déplacement de l'acide tungstique par les acides minéraux forts.

Nous avons vu que le monohydrate TuO_3H_2O jaune s'obtient par action à chaud d'un acide minéral fort sur une solution de TuO_4Na_2, le précipité initial étant l'acide amorphe jaunâtre.

Le monohydrate est un produit de transformation de l'acide amor-

phe. Par action d'une solution de ClH concentrée et chaude, l'acide amorphe se transforme rapidement en monohydrate.

Il semble bien que ce monohydrate, très stable, soit un acide de formule TuO_4H_2, correspondant au tungstate TuO_4Na_2.

Restent les deux autres hydrates : $TuO_3.2H_2O$ et $TuO_3.0{,}5\,H_2O$, tous deux également produits d'évolution de l'acide amorphe.

Nous allons étudier dans le prochain chapitre ces différents composés et montrer leur structure en tant qu'acides tungstiques.

CHAPITRE II

DISSOLUTION ET NEUTRALISATION DES ACIDES TUNGSTIQUES PAR LES BASES ALCALINES

La neutralisation des acides tungstiques et leur dissolution dans les bases alcalines n'a pas encore été étudiée en détail.

Le travail de Buchholz (2) est le plus important et le plus récent. Cet auteur étudie la neutralisation par la soude de « solutions ultrafiltrées d'acide tungstique ». Mais ces solutions sont très diluées et la nature de l'acide tungstique n'y est pas déterminée.

Voici les conclusions de Buchholz :

— condensation par l'acidité en ions hexatungstiques $H_3(H_3Tu_6O_{21})$;

— formation du « métatungstate » $(Tu_6H_3O_{21}\ aq.)Na_3$ par neutralisation ;

— transformation de ce dernier sel en paratungstate $(Tu_6HO_{21}\,aq.)Na_5$, puis, éventuellement, par l'intermédiaire d'autres sels, en tungstate neutre TuO_4Na_2.

Les réactions successives s'écrivent d'après Buchholz :

$$H_3(H_3Tu_6O_{21}) + 3NaOH \rightarrow Na_3(H_3Tu_6O_{21}) + 3H_2O \quad (1)$$
$$Na_3(H_3Tu_6O_{21}) + 2NaOH \rightarrow Na_5(HTu_6O_{21}) + 2H_2O \quad (2)$$
$$Na_5(HTu_6O_{21}) + 7NaOH \rightarrow 6Na_2TuO_4 + 4H_2O. \quad (3)$$

Nos expériences utilisent les différents hydrates tungstiques définis précédemment, en suspension dans l'eau, à 18°, avec addition de soude ou d'ammoniaque.

L'observation des phénomènes est facile, il suffit avant chaque mesure d'agiter jusqu'à *p*H constant.

I. Monohydrate $TuO_3.H_2O$. — a) *Soude.* — Ce monohydrate considéré comme acide tungstique peut s'écrire TuO_4H_2.

La neutralisation d'un tel acide doit avoir lieu selon la réaction globale :

$$TuO_4H_2 + 2NaOH \rightarrow TuO_4Na_2 + 2H_2O.$$

Il peut y avoir, éventuellement, passage par le sel acide :

$$TuO_4H_2 + NaOH \rightarrow TuO_4NaH + H_2O.$$

Une suspension de monohydrate (on en prend 2,500 g.) TuO_3H_2O dans 20 cm³ d'eau, neutralisée par la soude N, donne la courbe de la figure 15.

Un brusque saut du *p*H jusque vers 6,5 précède un ralentissement prolongé. Le *p*H se stabilise rapidement à chaque addition, en 1 minute environ.

Pendant la durée de ce palier, la suspension jaune foncé de monohydrate se décolore peu à peu. Vers 11 cm³ de soude ajoutés, la suspension est devenue blanche et, à partir de ce moment, la prochaine addition de soude donne un *p*H exalté (courbe en trait interrompu AB), qui diminue ensuite et se stabilise (courbe pleine AC).

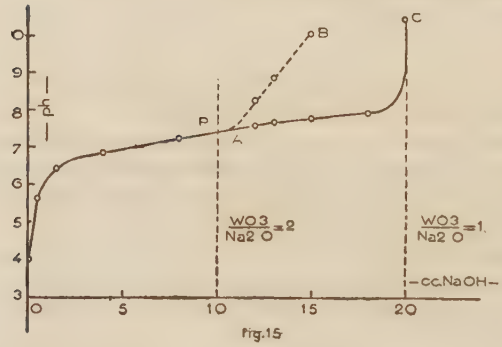


Fig. 15.

En continuant d'ajouter la soude, la suspension blanche s'éclaircit, par disparition progressive du solide ; pour 20 cm³ de soude, le *p*H stabilisé augmente brutalement et devient très basique, la suspension est alors presque claire ; un léger louche blanc subsiste, qui ne disparaît qu'en ajoutant un grand excès de soude.

20 cm³ de soude N correspondent à la neutralisation complète de 2,500 g. de TuO_4H_2 et le saut de *p*H final correspond à la formation du tungstate neutre.

Dans cette neutralisation on ne met nulle part en évidence le tétratungstate, ni le paratungstate.

Cette courbe établit bien la nature du monohydrate ; c'est l'acide tungstique normal TuO_4H_2.

Nous avons vu qu'un peu après l'addition de la moitié de la soude nécessaire à l'équivalence, l'acide tungstique était complètement

transformé en un produit blanc, et que la courbe représentant les valeurs immédiates du pH (AB) indiquait un saut de pH très net.

Ce saut de pH, à environ la demi-neutralité, avait déjà été indiqué par Buchholz (2), mais celui-ci n'en tirait aucune conclusion.

En milieu moins riche en acide tungstique (1,25 g. TuO_4H_2 et 10 cm^3 H_2O), la courbe de neutralisation est analogue à la précédente.

Le produit blanc ainsi formé (on en obtient suffisamment en partant de 12 g. de TuO_4H_2 et soude N) est pratiquement insoluble dans l'eau. Il est analysé après lavage sur filtre, avec de l'eau chaude, puis séchage à 100°.

La teneur en eau est fixe : 3,8 o/o, 4,0 o/o, 3,9 o/o pour trois échantillons. Celle en sodium varie de 2 à 0,5 Na_2O o/o.

Le produit blanc est déjà difficilement soluble dans NaOH N et partiellement soluble seulement dans l'ammoniaque N.

Ce corps s'identifie donc avec l'hydrate $TuO_3.0,5H_2O$ signalé dans la première partie de ce travail (p. 10).

Si l'on considère cet hydrate comme un acide, sa formule s'écrit $Tu_2O_7H_2$.

Sa formation à partir de TuO_4H_2, lors de la neutralisation par la soude de ce dernier, s'explique comme suit :

La première réaction est celle de la neutralisation de l'acide tungstique :

$$TuO_4H_2 + 2NaOH \rightarrow TuO_4Na_2 + 2H_2O \qquad (1)$$

le tungstate neutre est transformé en ditungstate par TuO_4H_2 en excès :

$$TuO_4H_2 + TuO_4Na_2 \rightleftarrows Tu_2O_7Na_2 + H_2O \qquad (2)$$

le ditungstate est hydrolysé :

$$Tu_2O_7Na_2 + 2H_2O \rightleftarrows \underset{\downarrow}{Tu_2O_7H_2} + 2NaOH. \qquad (3)$$

Cet équilibre est constamment déplacé vers la droite car NaOH formé réagit à nouveau avec le reste de TuO_4H_2.

A partir du moment où la moitié de la quantité de soude équivalente à l'acide tungstique normal a été ajoutée (1NaOH pour 1TuO_4H_2), il ne subsiste plus d'acide normal qui est transformé en un mélange de tungstate normal neutre (qui est dissous) et d'acide ditungstique $Tu_2O_7H_2$ (qui forme le précipité blanc).

Or nous savons que $Tu_2O_7H_2$ réagit lentement avec la soude, donc la prochaine addition de soude après la demi-équivalence, fournit un grand excès d'ions OH^- à la solution. Le pH va instantanément prendre une valeur élevée. Les ions OH^- seront ensuite lentement neutralisés par l'acide $Tu_2O_7H_2$ et le pH retombe. Le sel $Tu_2O_7Na_2$ est hydrolysé ; finalement l'action de la soude sur $Tu_2O_7H_2$ donne le

tungstate neutre TuO_4Na_2, seul stable dans le domaine de *p*H qui intervient.

Il semble cependant que la réaction de transformation du sel $Tu_2O_7Na_2$ n'est pas totale car, aux concentrations étudiées, l'acide $Tu_2O_7H_2$ n'est pas complètement dissous à l'équivalence ; ce fait explique que la courbe AB, due au ditungstate $Tu_2O_7Na_2$, est située légèrement au delà de la demi-équivalence (point P fig. 15).

L'essai suivant montre la réalité de la suite des réactions 1, 2 et 3 considérées précédemment. Une solution concentrée de tungstate de sodium TuO_4Na_2 est versée dans une suspension aqueuse d'acide TuO_4H_2. Ce mélange est agité à 20° pendant une heure.

La suspension jaune devient lentement blanche. Le produit blanc après filtration et lavage donne à l'analyse la composition $TuO_3.0{,}5H_2O$, c'est-à-dire l'acide ditungstique.

On ne met pas le ditungstate, ni l'acide $Tu_2O_7H_2$ en évidence dans la courbe inverse, c'est-à-dire dans l'action d'un acide sur une solution de tungstate TuO_4Na_2 (Voir II[e] Partie, chap. I[er]). Cela s'explique étant donné que les ions TuO_4^{--}, se polymérisent sous l'influence des ions H^+, peut-être par l'intermédiaire d'ions $Tu_2O_7^{--}$ instables, en ions polytungstiques complexes, plus stables. Dans notre exemple précédent, il n'y avait pas d'ions polytungstiques formés.

Remarque. — Les acides tungstiques TuO_4H_2 et $Tu_2O_7H_2$ ont des formules analogues à celles des acides sulfuriques SO_4H_2 et $S_2O_7H_2$ et chromiques CrO_4H_2 et $Cr_2O_7H_2$. De même les sels neutres se correspondent. Mais un seul sel acide est connu : le sulfate SO_4HNa. Le ditungstate et le dichromate (Cornec (19)) ont une réaction de formation analogue (action du sel normal sur son acide).

Enfin le pyrosulfate $S_2O_7Na_2$ est détruit en solution, ainsi que le ditungstate $Tu_2O_7Na_2$.

b) *Ammoniaque.* — L'acide tungstique est déterminé par dosage dans la solution finale (il en sera toujours ainsi par la suite) : précipitation par le chlorhydrate de benzidine. La teneur en TuO_3 est donnée par calcination d'où la quantité de TuO_4H_2 passé en solution (Méthode de Knorre). Cette méthode est plus précise que la pesée initiale de l'acide tungstique, car on détermine l'acide passé en solution, c'est-à-dire l'acide ayant réagi.

La courbe figure 16 (ammoniaque N/2) montre d'abord un saut brusque du *p*H, puis un palier.

Le *p*H se fixe rapidement (1 à 2 minutes) après chaque addition d'ammoniaque. La courbe de *p*H se relève peu après (5 cm³ d'ammoniaque), et manifeste un point d'inflexion. A partir de ce moment, l'acide en suspension est complètement dissout, à l'exception d'un louche blanc qui se maintient jusqu'à la fin.

La solution finale contient 0,346 g. TuO_3. Cette quantité nécessite :

$$\frac{4\,000 \times 0{,}346}{232} = 5{,}96 \text{ cm}^3 \text{ NH}_4\text{OH N/2}$$

et l'ammoniaque employé étant 0,974 N/2 la neutralisation du TuO_3 en solution nécessite :

$$5{,}96 \times 0{,}974 = 5{,}65 \text{ cm}^3.$$

Ce point d'inflexion correspond donc au tungstate neutre d'ammonium $TuO_4(NH_4)_2$.

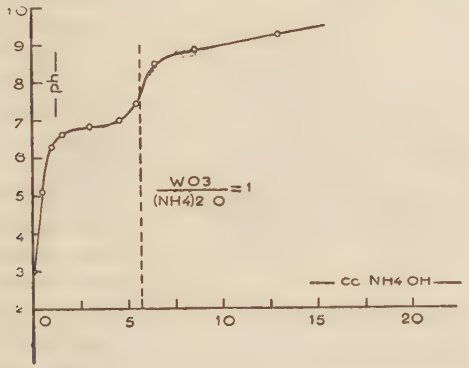


Fig 16.

Les phénomènes correspondant à la formation du ditungstate, rencontrés avec la soude (cf. p. 24) n'apparaissent pas ici ; l'acide $Tu_2O_7H_2$ est très difficilement soluble dans l'ammoniaque dilué.

Le ditungstate d'ammonium est beaucoup plus instable que le sel de sodium et en solution diluée son hydrolyse est complète :

$$TuO_4H_2 + TuO_4(NH_4)_2 \leftarrow Tu_2O_7(NH_4)_2 + H_2O.$$

En solution plus concentrée, ammoniaque 2N, la courbe a la même allure que la précédente. Mais ici l'acide blanc $Tu_2O_7H_2$ apparaît. Il reste en excès notable jusqu'à la fin.

Lors de la purification de l'acide tungstique TuO_4H_2 par dissolution dans l'ammoniaque concentré, un résidu blanc apparaît, qui est l'acide $Tu_2O_7H_2$, formé par hydrolyse du ditungstate.

Les deux courbes précédentes mettent bien en évidence l'existence en solution du tungstate neutre d'ammonium.

Ce sel n'existe qu'en solution, car par concentration il y a départ d'ammoniaque et transformation en paratungstate.

Avec l'ammoniaque comme avec la soude, la neutralisation de l'acide TuO_4H_2 ne manifeste pas la formation de polytungstates complexes.

II. Dihydrate $TuO_3 2H_2O$. — Morley (7) considère cet hydrate comme celui de l'acide TuO_4H_2 et l'écrit : TuO_4H_2, H_2O.

La neutralisation du dihydrate par la soude N/2 est représentée figure 17.

La solution finale contient 0,928 g. de TuO_3, soit une quantité équivalente de soude N/2 de 16 cm³.

Cette courbe a la même allure que celle correspondant à la neutralisation de l'acide TuO_4H_2 (cf. p. 24). Un seul sel apparaît, le tungstate neutre TuO_4Na_2 (rapport $\frac{TuO_3}{1Na_2O} = 1$). Les mêmes phénomènes dus à l'apparition fugace du ditungstate se rencontrent ici encore, *p*H variable se stabilisant par diminution.

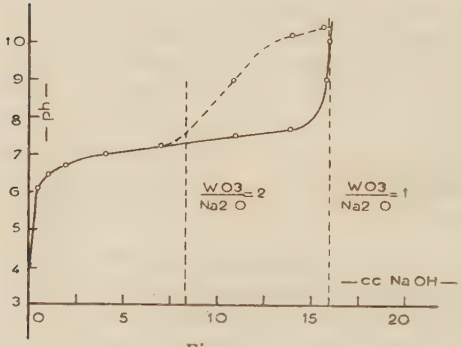


Fig. 17.

Le composé TuO_3, $2H_2O$, se comportant de la même façon que l'acide TuO_4H_2, en est bien le monohydrate $TuO_4H_2 - H_2O$.

III. Acide amorphe. — Dans tous les essais qui suivent, l'acide amorphe utilisé est le produit centrifugé et non séché, remis en suspension dans l'eau.

Le critérium de pureté du produit est la valeur à peu près constante du *p*H de ses suspensions qui est normalement de 2,5 à 3.

a) *Soude N/2.* — La courbe de la figure 18 met en évidence un court palier de *p*H, suivi d'un fort point d'inflexion A. Tout l'acide en suspension est dissous à l'apparition du point d'inflexion. La valeur constante du *p*H s'établit en 1 ou 2 minutes.

Le point d'inflexion A est suivi d'un palier. A partir de 6,5 cm³, le *p*H prend une valeur immédiate élevée (*ab*) ; le phénomène rencontré dans le cas de l'acide TuO_4H_2 se reproduit. Mais la solution est ici limpide.

La courbe des *p*H stable (*ac*) a un point d'inflexion brusque B

(11 cm³ de soude). A 11,4 cm³, la solution finale contient 0,661 g. TuO_3 nombre théorique.

Le premier point d'inflexion correspond au tétratungstate. C'est pour la formation de ce sel que l'acide est complètement dissout par la soude. On peut en conclure qu'à cet acide correspondent des ions complexes qui donnent le tétratungstate.

Le paratungstate n'est pas marqué. Le léger décalage du premier point d'inflexion A vers la gauche semble indiquer la formation du paratungstate accompagné de sa décomposition par les ions OH^- (influence inverse des ions H^+ qui ont une action polymérisante).

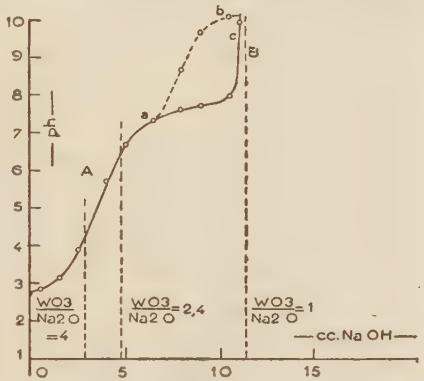


Fig. 18.

Ici encore apparaît le même phénomène que celui signalé à propos de la formation du ditungstate. Mais l'acide ditungstique $Tu_2O_7H_2$ ne précipite pas. Ceci s'explique vraisemblablement par le mécanisme différent de formation du ditungstate, qui est ici un produit intermédiaire de dépolymérisation des ions complexes.

Avec de la soude 2N, donc quatre fois plus concentrée que dans le cas précédent, les phénomènes sont analogues. A partir de la formation du ditungstate, on obtient un léger louche de produit blanc ; c'est vraisemblablement l'acide $Tu_2O_7H_2$.

b) *Ammoniaque.* — La courbe de la figure 19 représente la neutralisation de l'acide amorphe par l'ammoniaque 2N.

La formation du paratungstate d'ammonium, plus stable et moins soluble que celui de sodium est indiquée en *a*. L'acide est totalement dissous après 3 cm³ d'ammoniaque. Ceci confirme que cet acide donne en solution des ions complexes hexatungstiques.

Ensuite un palier de *p*H (AB) correspond aux équilibres entre ions complexes et ions simples. On ne met pas en évidence de phénomène indiquant la formation de ditungstate d'ammonium, pour la même raison que dans le cas de la neutralisation de l'acide TuO_4H_2 par l'ammoniaque, le ditungstate d'ammonium est trop instable.

Le tungstate neutre est marqué par le point d'inflexion *b*.

Résumé. — Cette étude de la neutralisation des acides tungstiques met en évidence trois composés :

— acide tungstique normal TuO_4H_2 : le tungstate neutre TuO_4Na_2 lui correspond ;

— acide ditungstique $Tu_2O_7H_2$: son sel $Tu_2O_7Na_2$ est très instable en solution ;

— acide complexe amorphe : donne en solution des ions hexatungstiques, le tétratungstate $Na_3(H_3Tu_6O_{21})$ lui correspond et peut-être le paratungstate $Na_5(HTu_6O_{21})$.

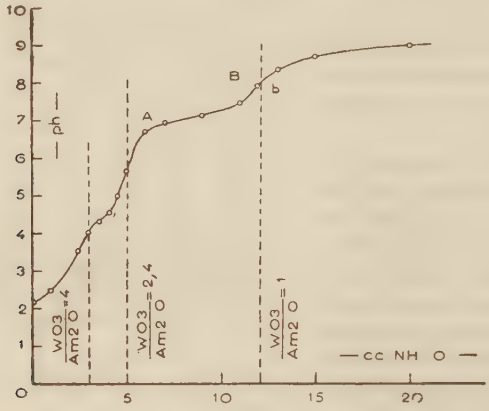


Fig. 19.

CHAPITRE III

NEUTRALISATION DES ACIDES TUNGSTIQUES EN PRÉSENCE D'EAU OXYGÉNÉE

Les acides tungstiques sont relativement faibles. Nous avons renforcé leur acidité par l'eau oxygénée (« Perhydrol » Merck, produit neutre chimiquement pur).

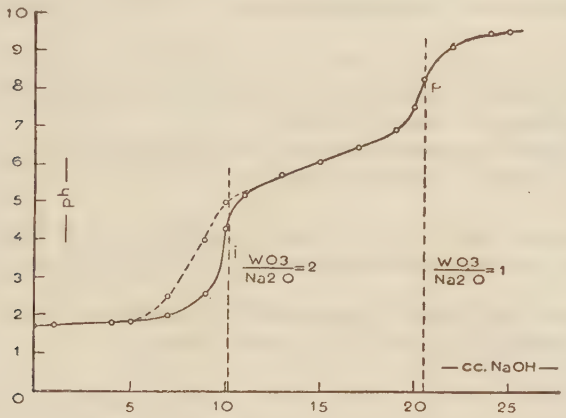
I. Acide normal TuO_4H_2. — La courbe de neutralisation par la soude N/2 d'une suspension dans l'eau de ce corps, après addition de perhydrol dilué (3 cm³ environ) est représentée figure 20.

Le *p*H initial est plus faible qu'en l'absence d'eau oxygénée.

On observe d'abord un palier, puis la suspension s'éclaircit. Au même moment, le *p*H ne prend pas immédiatement une valeur constante (la courbe en pointillé représente les valeurs immédiates).

Après addition de 9 cm³ de soude un point d'inflexion accusé apparaît; un palier plus incliné que le premier précède un second point d'inflexion (20 cm³ de soude). La suspension a disparu pour ce second point d'inflexion et la solution a une teinte jaune.

La solution finale contient 1,224 g. TuO_3 et l'addition de soude correspond à 0,430 g. Na_2O au point P, soit un rapport moléculaire $\frac{TuO_3}{Na_2O} = 1$.



Fig, 20.

Le premier point d'inflexion correspond à un rapport moléculaire $\frac{TuO_3}{Na_2O} = 2$, la quantité de soude ajoutée étant deux fois moindre.

Les sels correspondants sont donc respectivement perditungstiques (point *i*) et permonotungstique (point P).

II. Acide complexe gélatineux. — Ici l'acide se dissout immédiatement dans la solution d'eau oxygénée et la solution d'acide pertungstique est limpide.

La courbe de neutralisation par la soude N/2 a la même allure que celle de la figure 20. Les mêmes points singuliers s'y retrouvent.

Mais avec l'acide amorphe, le *p*H se stabilise immédiatement et la solution devient jaune après le premier point d'inflexion.

Cammerer (24) signale un acide pertungstique de formule TuO_5H_2, jaune en solution et Péchard (25) un pertungstate $Tu_2O_8Na_2$.

Ces deux composés correspondent aux acides persulfuriques SO_5H_2 et $S_2O_8H_2$.

Les sels mis en évidence par nos courbes seraient donc le perditungstate $Tu_2O_8Na_2$ et le permonotungstate TuO_5Na_2, ce dernier jaune en solution.

Cela se confirme par le fait que l'acide TuO_4H_2 n'est dissout par la soude en présence d'eau oxygénée, que pour la formation du deuxième point d'inflexion, marquant un tungstate de rapport $\frac{TuO_3}{Na_2O} = 1$. L'acide amorphe, par contre, est dissous pour la formation du perditungstate.

Dans les deux cas, que l'on parte de l'acide monotungstique ou de l'acide gélatineux, le perditungstate se révèle avant le permonotungstate.

Ce fait ne surprend pas pour l'acide gélatineux ; en effet, cet acide complexe peu stable se dégrade facilement en aboutissant à l'acide ditungstique qui est stable (p. 25).

Avec l'acide monotungstique, le permonotungstate formé se combine molécule à molécule avec son acide pour donner le perditungstate.

On retrouve pour l'acide permonotungstique, le phénomène réactionnel du sel déjà rencontré avec l'acide monotungstique (p. 29).

L'existence de l'acide ditungstique se trouve donc confirmée par la mise en évidence du peracide lui correspondant.

CHAPITRE IV

ÉTUDE CRYOSCOPIQUE

La cryoscopie est un indicateur de neutralisation. Cornec (19) l'a utilisée d'une manière systématique pour établir certaines formules d'acides minéraux alors discutées.

Appareillage. — La solution à étudier est placée dans une éprouvette de 100 cm^3 environ. Cette éprouvette placée dans une seconde éprouvette de diamètre supérieur est refroidie dans un mélange réfrigérant glace + sel.

L'agitation, régulière, est obtenue au moyen d'un système mécanique à excentrique.

Un thermomètre Beckmann au 1/100 de degré, étalonné au début de chaque journée, est utilisé.

Les graphiques représentent en abscisse le rapport soude sur acide tungstique et en ordonnée l'abaissement cryoscopique de la solution, déterminé par les courbes d'échauffement.

Dans ces expériences, il n'est pas possible d'opérer sur des suspensions de corps solides, comme dans les expériences précédentes.

On part du sel soluble le plus acide, le tétratungstate de sodium $4TuO_3, Na_2O$.

Préparation du tétratungstate de sodium. — Une solution moléculaire de $TuO_4Na_2, 2H_2O$ pur est additionnée lentement, avec agitation, d'acide chlorhydrique normal, jusqu'à *p*H 2. La solution à ce moment doit être limpide. On lui ajoute son volume d'alcool à 95°. Un sel blanc précipite, qui est séparé. On lave sur filtre avec de l'alcool aqueux (1/1). Le sel est purifié par dissolution dans l'eau et reprécipitation par l'alcool. On obtient une poudre blanche très soluble dans l'eau.

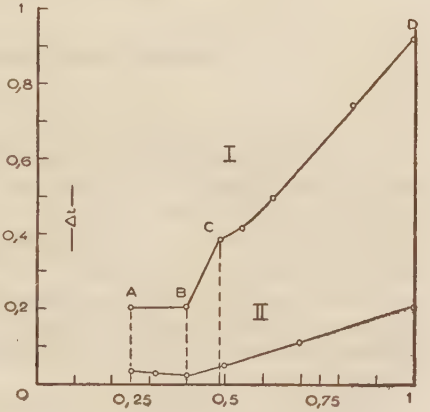


Fig. 21.

Neutralisation par la soude. — On fait une série de solutions contenant dans le même volume (55 cm³) la même quantité de tungstate (correspondant à 2,364 g. de TuO_3), et une quantité variable de soude N/2. Pour chacune on détermine l'abaissement cryoscopique par rapport à l'eau.

Le rapport $\frac{Na_2O}{TuO_3}$ va de 0,25 (tétratungstate) à 1 (tungstate normal).

Il est porté en fonction de l'abaissement correspondant Δt (fig. 21, 1).

L'abaissement cryoscopique reste constant du tétratungstate (A) au paratungstate (B) ($x = 0{,}416$), puis il augmente jusqu'au tungstate TuO_4Na_2 (point D).

Dans l'intervalle B-D une cassure (C) très nette caractérise le ditungstate ($x = 0{,}5$).

La courbe II de la même figure correspond à une autre série d'expériences en solution plus diluée de tétratungstate (0,480 g. de TuO_3 au lieu de 2,364 g).

Ici, seul le paratungstate est décelé ; le ditungstate passe inaperçu.

La cryoscopie manifeste donc la formation du paratungstate (sel

condensé) par addition de soude au tétratungstate, qui est ensuite transformé en monotungstate par l'intermédiaire du ditungstate.

On retrouve la suite des réactions déjà rencontrées (p. 29).

L'action de l'acide chlorhydrique sur le monotungstate de sodium manifeste par abaissement du point de transition du sel de Glauber successivement : le paratungstate, puis le tétratungstate. Le ditungstate n'est pas révélé (Souchay (10)).

ADDENDA

RÉDUCTION PHOTOCHIMIQUE

Au cours des manipulations des acides tungstiques et des tungstates acides, nous avons parfois observé un bleuissement des papiers-filtres utilisés par éclairement.

De même les solutions alcooliques de lavage du tétratungstate de sodium bleuissent à la lumière.

Ces phénomènes sont à rapprocher de ceux signalés pour des acides tungstiques fraîchement préparés (A. Bennrath (26) et Van Liempt (27)). Il s'agit vraisemblablement de réduction photochimique du tungstène hexavalent.

A ce sujet, S. Gosh et A. K. Bhattacharya (28) ont étudié des sols d'acide tungstique en présence de réducteurs organiques.

Il était intéressant de savoir si tous les types d'acide tungstique que nous avons isolés sont sensibles à la lumière, ainsi que leurs sels.

Nous avons donc étudié la réduction de différents produits, sous l'influence du rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure en présence d'alcool éthylique, servant de réducteur.

Méthode utilisée. — La réduction est appréciée par comparaison de la teinte obtenue dans des conditions données (1 heure d'éclairement) à une série de teintes repère. Ces dernières sont celles de solutions aqueuses de bleu de bromothymol (*p*H 8) qui a l'avantage de ne pas varier et permet une comparaison sûre en raison de la similitude de teintes.

Nous admettons que la réduction photochimique du tungstène VI donne le tungstène V (l'oxyde correspondant Tu_2O_5 est bleu).

La solution de comparaison est étalonnée avec une solution dosée, renfermant du tungstène V (réduction de monotungstate en solution sulfurique par l'hydrogène naissant; dosage du tungstène par oxy-

dation de V en VI à l'alun de fer et titrage en retour par oxydation- (Holt et Gray (29)). On a une série de tubes scellés étalons.

On fait une série de solutions à teneur fixe en monotungstate additionnés d'acide chlorhydrique 2N (1re série) ou d'acide acétique 2N (2e série) en quantité croissante et d'une quantité fixe d'alcool éthylique (5 cm³ pour 20 cm³ de solution de TuO_4Na_2 2N).

Le pourcentage de tungstène VI réduit est porté en fonction de l'acide ajouté (courbe en trait interrompu fig. 22).

Le phénomène est pratiquement inexistant en solution acétique.

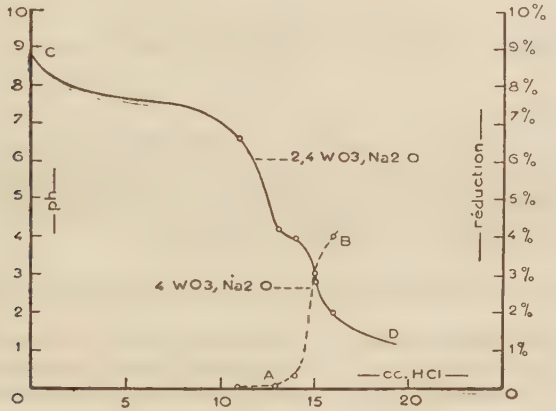


Fig. 22.

La réduction n'a lieu qu'au delà d'une certaine acidité (point A); elle augmente brusquement, puis se ralentit; les mesures ne sont pas prolongées en milieu très acide par suite de précipitation d'acide tungstique qui empêche l'estimation colorimétrique.

Sur le même diagramme est reproduite la courbe de variation de *p*H (C-D) en fonction de l'acide ajouté (cf. p. 17). Rappelons que cette courbe manifeste le paratungstate puis le tétratungstate. Les deux courbes du graphique se correspondent pour une même abscisse.

On voit que la réduction photochimique ne se produit pas pour l'acidité correspondante au paratungstate, mais est intense quand le tétratungstate est complètement formé.

Le fait que l'acide acétique ne donne pas de réduction s'accorde avec l'absence de tétratungstate par action de cet acide sur le monotungstate (seul le paratungstate est marqué par la courbe de la figure 14, p. 20).

Différents produits tungstiques (sels et acides) ont été exposés au

rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure après dissolution ou mise en suspension dans l'eau additionnée d'alcool.

Seul le tétratungstate de sodium (1 mol./g. TuO_3 par litre) et l'acide gélatineux donnent une coloration ; le métatungstate notamment reste incolore. Il y a là un nouveau rapprochement entre ces deux corps, qui nous sont déjà apparus comme dépendants, puisque la neutralisation de l'acide gélatineux donne le tétratungstate.

L'acide gélatineux se comporte donc comme un acide tétratungstique.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Nous avons fait une étude sur les acides tungstiques par des méthodes variées. Notre but était de préciser la constitution et la formule des divers produits rencontrés, ainsi que leur domaine d'existence en fonction de divers facteurs physiques.

1° La déshydratation a mis en évidence trois hydrates définis :

TuO_3, $2H_2O$ ou TuO_4H_2, H_2O	jaune clair, stable jusqu'à 60° environ.
TuO_3, H_2O ou TuO_4H_2	jaune foncé, stable jusqu'à 150°.
TuO_3, $0{,}5H_2O$ ou $Tu_2O_7H_2$	blanc, stable jusque vers 250°.

Le monohydrate est un intermédiaire de déshydratation du dihydrate. L'hémihydrate provient d'une transformation d'un gel tungstique, favorisée par une élévation de température en présence ou non d'eau. Un acide fort est défavorable, par production de dihydrate à froid, ou de monohydrate à chaud ; l'hémihydrate disparaît si l'acidité est suffisante.

2° L'action de l'acide chlorhydrique, ou de l'acide sulfurique, sur le tungstate normal TuO_4Na_2 en solution aqueuse (courbes de *p*H) fait apparaître successivement le paratungstate $2{,}4TuO_3.Na_2O$ et le tétratungstate $4TuO_2Na_2O$.

Nous avons mis en évidence l'action favorable du chlorure ou du sulfate sur la formation du paratungstate. Toutes les réactions sont réversibles. L'acidité favorise la formation des complexes paratungstate et tétratungstate ; ce dernier n'apparaît pas avec l'acide acétique.

Le paratungstate donne un acide tungstique blanc qui jaunit rapidement.

Le tétratungstate donne directement cet acide jaunâtre.

3° L'action de la soude sur les hydrates TuO_3H_2O et TuO_32H_2O donne des courbes de *p*H analogues : seul apparaît en définitive le sel neutre TuO_4Na_2.

Ces hydrates doivent s'écrire TuO_4H_2 et $TuO_4H_2.H_2O$.

Mais l'acide ditungstique $Tu_2O_7H_2$ se forme par réaction entre le tungstate normal TuO_4Na_2 et son acide. Il lui correspond un accident sur la courbe des *p*H.

La neutralisation par l'ammoniaque ne met en évidence que le tungstate neutre d'ammonium $TuO_4(NH_4)_2$.

4° Les courbes de *p*H traduisant la neutralisation par la soude de l'acide normal TuO_4H_2, et celle de l'acide complexe gélatineux, l'une et l'autre en présence d'eau oxygénée, marquent la formation successive d'un perditungstate et d'un permonotungstate.

Mais avec l'acide normal, le perditungstate est un produit secondaire, formé par réaction entre le permonotungstate et l'acide permonotungstique (le *p*H ne se stabilise pas immédiatement). Le perditungstate est transformé ensuite par la soude en permonotungstate.

Avec l'acide gélatineux, le perditungstate est formé directement. En effet, cet acide donne avec l'eau oxygénée un produit soluble à *p*H très acide alors que l'acide normal ne se dissout dans l'eau oxygénée qu'à *p*H beaucoup plus élevé, 7 au moins.

C'est là un nouvel argument en faveur de la différenciation de structure des deux acides tungstiques, l'un apparaissant comme monotungstique (acide dit normal) et l'autre comme condensé, la forme ditungstique en dérivant.

5° La cryoscopie d'une solution aqueuse de tétratungstate de sodium, additionné de soude, révèle successivement le paratungstate et le ditungstate ; ce dernier n'apparaît pas en milieu trop dilué.

6° Le tungstène hexavalent dans le tétratungstate et dans l'acide gélatineux, est réduit en milieu aqueux par l'alcool éthylique, en donnant une coloration bleue sous l'influence du rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure. Le métatungstate notamment n'est pas réduit ; cependant tétratungstate et métatungstate sont considérés comme correspondants au même rapport moléculaire $\frac{TuO_3}{Na_2O} = 4$. C'est là une différenciation notable de ces deux sels et des acides correspondants.

BIBLIOGRAPHIE

1. Guichard. — *Bull. Soc. Chim. France*, **2** (1935), 539.
2. Buchholz. — *Z. anorg. Chem.*, **244** (1940), 168.
3. H. C. Burger. — *Z. anorg. Chem.*, **121** (1922), 240.
4. A. Riche. — *Ann. Chim. Phys.* [3], **50** (1857), 42.
5. V. Forcher. — *Ber. Wien. Akad.*, **44** II (1861), 160.
6. C. D. Braun. — *J. Prakt. Chem.*, **91** (1864), 39.
7. A. M. Morley. — *J. Chem. Soc.* (Londres) (1930), II, 1987.
8. Lotz. — *J. Prakt. Chem.*, **63** (1854), 209.
9. Scheibler. — *J. Prakt. Chem.*, **83** (1861), 273.
10. Souchay. — *Ann. de Chim.* [11], **18** (1943), 61-169.
11. Britton. — *J. Chem. Soc.* (1927), 147.
12. Küntzel, Riess, Erdmann. — *Collegium* (1938), 237.
13. Rosenheim-Wolff. — *Z. anorg. Chem.*, **193** (1930), 47.
14. Vallancet-Pritchett. — *J. Chem. Soc.* (1934), 1586.
15. Jander. — *Z. Phys. Chem.*, **187** (1940), 149.
16. Bye. — *Bull. Soc. Chim. France*, **9** (1942), 360.
17. Von Knorre. — *J. Prakt. Chem.*, **27** (1883), 49 ; *Ber.*, **18** (1885), 2362.
18. Smith. — *Proc. Amer. Phil. Soc.*, **65** (1926), 10.
19. Cornec. — *Thèse* n° 1582, série A, n° 719. Paris (1912).
20. Vallet. — *C. R.*, **200** (1935), 315.
21. Schreiber. — *Ann. Chim.*, **11** (1934), 1, 88.
22. Selva. — *Thèse* n° 111, série U. Strasbourg (1935).
23. Huttiget-Kurre. — *Z. anorg. allg. Chem.*, **122** (1922), 44.
24. Cammerer. — *Chem. Zeit.*, **15** (1891), 957.
25. Pechard. — *Ann. Chim. Phys.* [6], **22** (1891), 202.
26. A. Bennrath. — *Z. wiss. Phot.*, **16** (1917), 256.
27. Van Liempt. — *Chem. N.*, **132** (1926), 357.
28. S. Gosh et Bhattacharya. — *Bull. Acad. Sci. Agra Oudh Allahabad*, **2** (1932), 29-32.
29. Holt et Gray. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **12** (1940), 144.

Publication relative à ce travail :

A. Chrétien et Guy Biehler. — Sur l'hémihydrate TuO_3, 1/2 H_2O : l'acide bitungstique $Tu^2O^7H_2$. *C. R.*, **224** (1947), 934.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 1

PREMIÈRE PARTIE. — *Etude des hydrates de l'anhydride tungstique* . 2

Chapitre premier. — Méthodes utilisées 2

Chapitre II. — Déshydratation des hydrates de TuO_3 . . . 3

A. — A température croissante. 5

I. — Généralités 5
II. — Monohydrate TuO_3H_2O 6
III. — Dihydrate TuO_32H_2O. 7
IV. — Hydrate gélatineux et hémihydrate 10

B. — A température constante 12

DEUXIÈME PARTIE. — *Constitution des acides tungstiques* 14

Introduction 14

Chapitre premier. — Etude potentiométrique de la précipitation des acides tungstiques. 15

A. — Acide chlorhydrique 16

I. — Faible concentration 16
II. — Milieu N. 16
III. — Milieu 2/N. 17

B. — Acide sulfurique 19

C. — Acide acétique 20

Chapitre II. — Dissolution et neutralisation des acides tungstiques par les bases alcalines. 23

I. — Monohydrate 23

a) Soude 23
b) Ammoniaque 26

II. — Dihydrate 28
III. — Acide amorphe 28

a) Soude N/2 28
b) Ammoniaque 29

Chapitre III. — Neutralisation des acides tungstiques en présence d'eau oxygénée 30

I. — Acide normal TuO_4H_2 30
II. — Acide complexe gélatineux 31

Chapitre IV. — Etude cryoscopique 32

Addenda. — Réduction photochimique 34

RÉSUMÉ ET CONCLUSION 36

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 1er Mars 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 3e TRIMESTRE, Nº D'ORDRE 633. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. Nº 706. — 7-1947.